ÜBER

NITRO- UND AMIDOVERBINDUNGEN

DES

TRIPHENYL- UND TRITOLYLARSINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

KURT LUDWIG

AUS BERLIN.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

LEIPZIG 1901

DRUCK VON ALEXANDER EDELMANN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKER.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549202_0199

Die Nitro- und Amidoverbindungen der aromatischen Arsine wurden erst sehr spät aufgefunden. Während die Phosphine sich leicht nitriren liessen, wirkte selbst rauchende Salpetersäure auf die Arsenverbindungen nicht ein.

Erst durch Einwirkung eines Gemisches von Salpeter- und Schwefelsäure auf Triphenylarsin stellten Michaelis und Philipps[1]) die erste Nitroarsenverbindung dar, nämlich das Trinitrotriphenylarsinoxyd.

Hosseus[2]) erhielt das homologe Trinitrotritolylarsinoxyd, und Loebner[3]) aus dem Mesitylarsin das Trinitromesitylarsin.

Philipps reducirte das Trinitrotriphenylarsinoxyd vermittelst Zinn und Salzsäure zum Triamidotriphenylarsin; ebenso gelangte Hosseus zum Triamidotritolylarsin.

Die Nitrophenylarsinsäure erhielten Michaelis und Loesner[4]) durch Einwirkung von 100% Salpetersäure auf die Monophenylarsinsäure und Weber durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf dieselbe Verbindung.

Es folgte dann die Untersuchung der Nitrotolylarsinsäure[5]) und aus der Reihe der secundären Chlorarsine die der Dinitrodiphenylarsinsäure[6]).

Die Nitro- und Amidoverbindung des Triphenyl- und Tritolylarsins näher zu untersuchen, war der Zweck dieser Arbeit. Dazu war es nötig, grössere Mengen von Triphenyl- und Tritolylarsin herzustellen, wozu die allgemeine Darstellungsmethode von Michaelis und Reese[7]) angewendet wurde.

---

1) Ber. 19, 1033.
2) Inaug.-Diss. Rostock, 1892.
3) Inaug.-Diss. Rostock, 1893.
4) Ber. 27, 268.
5) Ziegler, Inaug.-Diss. Rostock, 1895.
6) Weber, Inaug.-Diss. Rostock, 1893.
7) Ann. 229, 296.

Die Trinitroverbindungen der Oxyde dieser beiden Körper, sowie die Amide waren, wie gesagt, schon bekannt; zu einer eingehenden Untersuchung musste aber zuerst eine Abänderung der Methode gefunden werden, die eine bei weitem bessere Ausbeute ergab, was auch in der befriedigendsten Weise gelang. Besonders das Triamidotritolylarsin kann nach den später folgenden Angaben bequem in jeder beliebigen Menge erhalten werden.

Zunächst wurde das Verhalten des Trinitrotriphenylarsinoxydes zur phosphorigen Säure untersucht. Michaelis und Schulte[1]) hatten zuerst diese Säure mit Erfolg zur Darstellung der Arsenoverbindungen durch Reduktion der aromatischen Arsinoxyde angewandt. Während bei den Phosphinen[2]) selbst durch Zinn und Salzsäure das Sauerstoffatom, das am Phosphor gebunden war, sich nicht abspalten liess, gelang diese Abspaltung sehr leicht mittelst der genannten Säure.

Das Arsen nähert sich in diesem Verhalten mehr als der Phosphor dem Stickstoff.

Das so erhaltene Trinitrotriphenylarsin unterscheidet sich im Schmelzpunkt wenig, mehr durch seine leichtere Löslichkeit in Alkohol und Chloroform vom Oxyd. Durch die freigewordenen Valenzen des Arsens war dieser Körper sehr reaktionsfähig, was sich zuerst durch die Addition von 2 Atomen Brom zeigte. Dies erinnert an das Verhalten des Nitrophenylarsinbromürs, das Michaelis und Loesner[3]) durch Einwirkung von Brom auf das Dinitroarsenobenzol erhielten.

Das Verhalten von Chlor zum Nitroarsin war sehr interessant, da dies Element nicht nur addirend, sondern auch substituirend wirkte, während es bisher noch nicht gelungen war, in das Triphenylarsin Halogen einzuführen. Es scheint, als ob durch den Eintritt der Nitrogruppen die Phenylreste an Reaktionsfähigkeit zugenommen haben. Zum Beweis, dass das Chlor sich im Kern befand, wurde das addirte Chlor durch Brom ersetzt.

---

1) Ber. 15, 1954.
2) Ann. 229, 327.
3) Ber. 27, 269.

Dies wurde dadurch bewirkt, dass zuerst aus dem Trichlortrinitrotriphenyarsinchlorid durch Kalilauge das Oxyd hergestellt wurde, das dann durch phosphorige Säure sich wieder reduciren liess.

Eigentümlich war das Verhalten des Trinitrotriphenylarsinoxyds gegen Schwefelwasserstoff. Nach dem sonstigen Verhalten der Arsinoxyde hätte ein Sulfid entstehen müssen. Hier wurde der Sauerstoff glatt abgespalten und ausserdem noch eine Nitrogruppe reducirt. Diese Reaktion entspricht in ihrem ersten Teil ganz dem Verhalten der Stibine, denn Michaelis und Reese[1]) erhielten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Triphenylstibinhydroxydes und auch des Triphenylstibinchlorides stets das Triphenylstibin.

Vom Triamidotriphenylarsin wurde die schon bekannte Acetylverbindung[2]) nochmals genauer untersucht und dann das analoge Benzoylderivat dargestellt.

Da das Amid selbst im freien Zustand an der Luft nicht beständig ist, so war es von Wichtigkeit, dass in dem Sulfat ein schwer lösliches Salz gefunden wurde, welches zu den weiteren Untersuchungen gute Dienste leistete.

Trotz der mannigfaltigsten Versuche gelang es auf keine Weise zu einem Phenol zu gelangen. Auch die Sandmeyerische Reaktion versagte vollkommen. Zwar erhielt ich auf andere Weise Brom- und Jodkörper in grosser Ausbeute, doch stellten sich diese Verbindungen als Gemenge von verschiedenartigen Substitutionsproducten heraus, die sich nicht trennen liessen.

Bessere Resultate ergab das Tritolylarsin, dessen Derivate sich durchgängig als beständiger erwiesen.

Nimmt man zum Nitriren rauchende Schwefelsäure statt der gewöhnlichen, so erhält man ein Dinitrat der Nitroverbindung, das sich vom Nitrooxyd, durch seine Unlöslichkeit in Alkohol, trennen lässt. Bisher waren nur sogenannte Hydroxydnitrate[3]) bekannt. Eine Dinitroverbindung war selbst durch

1) Ann. 233, 51.
2) Ber. 19, 1034.
3) z. B. Ber. 19, 1033.

längeres Kochen mit rauchender Schwefelsäure und 100 % Salpetersäure nicht zu erhalten: stets resultirte das Trinitrotritolylarsindinitrat.

Auch das Trinitrotritolylarsinoxyd wird durch phosphorige Säure leicht reducirt. Das so erhaltene Trinitrotritolylarsin unterschied sich von der Phenylverbindung besonders durch seine bessere Krystallisationsfähigkeit. Ebenso liess sich auch das entsprechende Chlorsubstitutionsprodukt leicht darstellen.

Bei der bequemen Zugänglichkeit des Trichlortrinitrotritolylarsinchlorides lag es nahe, durch Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure zu einer Chloramidoverbindung zu gelangen. Leider jedoch entstand hierbei dasselbe Triamidotritolylarsin, welches man sehr glatt und leicht durch Reduktion des Trinitrotritolylarsinoxydes erhielt. Dies erinnert an das Verhalten der Bromnitrobenzoesäuren [1]), die durch Reduktion Amidobenzoesäure liefern. Jedoch lassen sich hier als Zwischenprodukte die Bromamidobenzoesäuren [2]) erhalten.

Das schon oben genannte Triamidotritolylarsin ist im Gegensatz zur Phenylverbindung ein äusserst beständiger und sehr schön kristallisirender Körper. Besonders gut liess sich hier das schwefelsaure Salz gewinnen, das sofort wie Bariumsulfat ausfällt.

Durch alkoholisches Schwefelammonium wurde ein Sulfid erhalten, das auch ein schwer lösliches Sulfat gab; jedoch erfolgte hier der Niederschlag nicht so momentan. Eigentümlich ist es, dass alle diese Sulfate die sauren schwefelsauren Salze sind.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Amid trat 1 Molekül Jodmethyl an das Arsen, während je zwei Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Methyl ersetzt wurden.

Durch Abspaltung des Jodmethyls von dieser Verbindung schien es möglich, zu dem Hexamethyltriamidotritolylarsin zu gelangen, das Bruder [3]) aus dem Dimethyl-para-Toluidin ver-

---

1) Ann. 149, 133.
2) Ann. 222, 111.
3) Inaug.-Diss. Rostock, 1896.

geblich darzustellen sich bemüht hatte, während Michaelis und Rabinerson[1]) die analoge Phenylverbindung so einfach aus Arsentrichlorid und Dimethylanilin erhalten hatten.

Zwar gelang es, eine dem Hexamethyltriamidotritolylarsin sehr ähnliche Substanz zu bekommen, jedoch liess sich das erhaltene Produkt nicht vollkommen analysenrein herstellen. Vor allen Dingen aber zeigte das Platinsalz einen ganz abnormen Gehalt von Platin und Chlor, der sich in keinem Verhältnis zu einer Formel bringen liess.

Besonders viele Versuche wurden unternommen, durch Oxydation die Amidoverbindung in einen Farbstoff überzuführen. Der Vergleich mit dem Triamidotriphenylmethan und seinen Homologen lag hier nahe, da die vorliegende Verbindung als ein Derivat des Triamidotritolylmethan betrachtet werden konnte, in dem die Methingruppe durch das gleichwertige Arsenatom ersetzt ist. Es ergab sich jedoch, dass derartige den Triphenylmethanderivaten ähnliche Verbindungen keine Farbstoffe liefern.

Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf das Amid bekam ich einen intensiv grün gefärbten Körper, so dass man glauben konnte, eine oxydirte Leukoverbindung vor sich zu haben, doch wurde auch hier kein Farbstoff erhalten.

Das Triamidotritolylarsin durch Diazotirung in ein Phenol umzusetzen, gelang ebenso wenig wie vorher bei der Phenylverbindung.

Mit Benzaldehyd condensirt sich das Amid leicht unter Wasseraustritt, aber es gelang nicht, das amorphe Condensationsprodukt umzukrystallisiren. Ausserdem schienen nicht alle Amidogruppen mit dem Benzaldehyd in Reaktion getreten zu sein.

Die Einwirkung von Diazobenzolchlorid, sowie von Halogenen auf das Amid führte nicht zu krystallisirbaren Körpern.

Die genaueren Angaben über diese Versuche seien im Folgenden aufgeführt.

---

1) Ann. 270, 146.

Experimenteller Teil.

Trinitrotriphenylarsinoxyd.

$$\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \searrow \\ C_6H_4NO_2 \rightarrow As = O. \\ C_6H_4NO_2 \nearrow \end{matrix}$$

Diese Verbindung wurde direct aus dem Triphenylarsin, und nicht wie früher über das Hydroxyd[1]), erhalten.

Zur Darstellung des Triphenylarsins wurde die Synthese von Michaelis und Reese[2]) mit einigen Abänderungen angewendet, die die Ausbeute bedeutend hoben.

Zu 80 g in feine Scheiben geschnittenem Natrium, die in 400 ccm absolut wasserfreiem Äther suspendirt waren, wurde auf einmal ein Gemisch von 55 g Arsentrichlorid und 140 g Brombenzol hinzugegeben. Der Kolben stand in einer Kältemischung und war mit einem Steigrohr versehen. Innerhalb der ersten 2 Stunden ist es gut, das Gemisch öfter tüchtig umzuschütteln; dann aber überlässt man die Reaktion sich selbst bis zum nächsten Morgen.

Nach dem Abdestilliren des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das in der Kältemischung alsbald krystallinisch erstarrte. Sollte dies nicht nach kurzer Zeit eintreten, so braucht man nur mit einem Glasstab die ölige Masse einige Zeit durchzurühren. Das erhaltene Triphenylarsin war schwach gelblich gefärbt und besass den Schmelzpunkt 60 °C. Die Durchschnittsausbeute betrug 65 g.

Während es bei der Darstellung der primären Arsine auf die Reinheit des Triphenylarsins nicht so genau ankommt, da

---

1) Ber. 19, 1032.

2) Ann. 229, 296.

z. B. ein Gehalt an Chlorbenzol bei der späteren Destillation entfernt wird, so ist hier nicht ratsam, das billigere Chlorbenzol anzuwenden, da dann die Reaktion nicht so glatt verläuft, und durch anhängendes Chlorbenzol das Triphenylarsin nicht krystallisirt. Man kann allerdings auch durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol die anhängenden Verunreinigungen entfernen, doch gelingt dies nur unter grossem Verlust. Die Synthese, die mit der Fittig'schen grosse Ähnlichkeit hat, geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$3\,C_6H_5Br + AsCl_3 + 6\,Na = 3\,NaCl + 3\,NaBr + As(C_6H_5)_3.$$

Die Trinitroverbindung, von Michaelis und Philipps[1]) schon früher dargestellt, wurde dann auf folgende Weise erhalten, die sich als die beste herausstellte:

In das noch warme Gemisch von 40 g rauchender Salpetersäure und 100 g concentrirter Schwefelsäure wurden unter Umrühren 20 g Triphenylarsin schnell eingetragen, wobei sich dieses, unter starker Wärmeentwicklung, zu einem gelben Öl auflöste. Es ist nicht gut, zu kühlen, wie Philipps dies vorschreibt, sonst entsteht überwiegend eine in Alkohol sehr leicht lösliche, rotgefärbte Verbindung, die eben derselbe auch schon beobachtete. Das noch heisse Gemisch wird sogleich unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Trinitrotriphenylarsinoxyd als gelber Körper abscheidet, der durch zweimaliges Auskochen mit Alkohol fast vollkommen rein erhalten wird. Aus 20 g Triphenylarsin wurden so 18 g Trinitrotriphenylarsinoxyd erhalten. Will man diese Verbindung umkrystallisiren, so löst man das mit Alkohol ausgekochte Oxyd in wenig Eisessig, kocht mit Tierkohle und setzt absoluten Alkohol hinzu.

Es ist gut, nicht zuviel Substanz auf einmal anzuwenden und nicht umgekehrt zu verfahren, sonst setzt sich das Trinitrotriphenylarsinoxyd an den Wandungen des Gefässes als harzige Masse fest. Zur weiteren Verarbeitung ist aber das Umkrystallisiren nicht nötig, auch geht hierbei beinahe die Hälfte verloren.

---

1) Ber. 19, 1033.

Trinitrotriphenylarsin.

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NO_2 \end{array}\right\rangle As.$$

Wie schon früher gesagt, gelang es, durch Kochen mit phosphoriger Säure den Sauerstoff vom Arsen abzuspalten.

Das Trinitrotriphenylarsinoxyd wurde mit einem Überschuss von phosphoriger Säure am Rückflusskühler in alkoholischer Lösung so lange gekocht, bis sich alles gelöst hatte, was bei grösseren Mengen in einer halben Stunde geschehen war. Darauf wurde die alkoholische Lösung in viel Wasser gegossen. Das Trinitrotriphenylarsin fiel dann nach kurzer Zeit als leicht gelb gefärbter Körper aus, der bei 250 ^{0} C. schmilzt. Es unterscheidet sich vom Oxyd, dessen Schmelzpunkt bei 254 ^{0} C. liegt, hauptsächlich durch seine bedeutend leichtere Löslichkeit in Alkohol und Chloroform.

Die Ausbeute war gut.

Eine Analyse ergab die Richtigkeit der Formel.

0,1496 g angewandte Substanz ergaben 0,2674 g CO_2 und 0,0410 g H_2O.

Berechnet:		Gefunden:
C = 48,98 %	. . . . . .	48,75 %
H = 2,72 %	. . . . . .	3,05 %.

Ausserdem wurde eine Löslichkeitsbestimmung zur besseren Vergleichung der beiden Verbindungen ausgeführt.

Daraus ergab sich, dass vom Oxyd sich in 100 g absolutem Alkohol in der Siedehitze 0,3823 g gelöst hatten, während bei der reducirten Verbindung sich unter denselben Bedingungen 0,7020 g lösten.

Die Löslichkeit ist also beim Trinitrotriphenylarsin beinahe noch einmal so gross als beim Oxyd.

Trinitrotriphenylarsinbromid.

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NO_2 \end{array}\right\rangle As \left\langle\begin{array}{l} Br \\ Br \end{array}\right.$$

Es war anzunehmen, dass im Trinitrotriphenylarsin die

freigewordenen Affinitäten des Arsens durch Halogen wieder gebunden würden. Der Versuch bestätigte die Annahme.

Zu in alkoholfreiem Chloroform gelöstem Trinitrotriphenylarsin wurde Brom, das mit demselben Lösungsmittel verdünnt war, hinzugefügt. Sofort entstand ein rotgelber Niederschlag, der durch Auswaschen mit Chloroform, worin er nicht löslich ist, vom anhängenden Brom befreit wurde.

Bei der Darstellung muss alkoholfreies Chloroform angewendet werden, da sonst leicht eine Oxyverbindung entstehen kann.

Das Trinitrotriphenylarsinbromid ist in Eisessig leicht löslich und schmilzt bei 204 ° C.

Die Ausbeute ist sehr gut.

Die Analyse ergab, dass das reine Bromid des Trinitrotriphenylarsins vorlag.

Brombestimmung.

0,1616 g angewandte Substanz lieferten 0,1009 g Br Ag, woraus sich ein Gehalt von 0,0429 g Br ergab.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 26,62 %.	26,55 %.

Trichlortrinitrotriphenylarsinchlorid.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3ClNO_2 \\ C_6H_3ClNO_2 \\ C_6H_3ClNO_2 \end{matrix}\right\rangle As \left\langle\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.$$

Während 2 Atome Brom nur den Sauerstoff am Arsen ersetzen, erhielt ich durch Chlor ein Substitutionsprodukt. Es war bisher noch nicht gelungen, derartige Chlornitroarsine zu erhalten. Jedenfalls hatte, durch die eingetretenen Nitrogruppen, die Reaktionsfähigkeit der Phenylreste in dem Arsin zugenommen.

Das Trinitrotriphenylarsin wurde wieder in alkoholfreiem Chloroform gelöst, Chlor bis zur Sättigung eingeleitet und das Gefäss gut verschlossen. Über Nacht hatte sich die Chlorverbindung in schönen weissen Krystallen ausgeschieden. Das Trichlortrinitrotriphenylarsinchlorid war auch in Chloroform

unlöslich, leicht dagegen in Eisessig. Die Ausbeute war ganz gut. Der Schmelzpunkt lag bei 228° C.

Der Chlorgehalt wurde getrennt bestimmt: zuerst das gesammte Chlor durch Erhitzen mit Silbernitrat- und Salpetersäure im Einschmelzrohr, dann nur das addirte Chlor durch Ausfällen mit Silbernitrat in Eisessiglösung.

Chlorbestimmung.

0,2062 g Substanz lieferten
0,2371 g Ag Cl, daraus ergab sich
0,0587 g Cl.
0,1772 g Substanz ergaben
0,0826 g Ag Cl, woraus 0,0204 g Cl berechnet wurden.

Stickstoffanalyse.

0,2078 g Substanz gaben 12,7 ccm N bei 14° C und 750 mm Druck.

Berechnet:		Gefunden:
N	= 6,82 %	7,09 %
Cl_5	= 28,84 %	28,47 %
Cl_2	= 11,54 %	11,51 %.

Alle Versuche, zum Chlorid des Trinitrotriphenylarsins zu gelangen, scheiterten: es bildete sich stets gleich die substituirte Verbindung.

Trichlortrinitrotriphenylarsinoxyd.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3ClNO_2 \\ C_6H_3ClNO_2 \\ C_6H_3ClNO_2 \end{matrix}\right\rangle As=O.$$

Wenn im Trichlortrinitrotriphenylarsinchlorid sich wirklich 3 Atome Chlor im Kern befanden, so musste man durch Kalilauge die beiden Chloratome am Arsen durch Sauerstoff ersetzen können. Aus diesem konnte dann eventuell durch phosphorige Säure ein Nitrochlorarsin und durch Brom aus diesem ein Bromid erhalten werden.

Deshalb wurde zur eisessigsauren Lösung des Trichlortrinitrotriphenylarsinchlorides concentrirte Kalilauge hinzugesetzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fiel das Trichlortri-

nitrotriphenylarsinoxyd als flockige, weisse Masse aus, die in Alkohol schwer löslich war. Die Ausbeute ist nicht besonders gut. Der Schmelzpunkt lag merkwürdigerweise höher als der des Trinitrotriphenylarsinoxydes, nämlich bei 257 ° C.

Chlorbestimmung.

0,1639 g Substanz lieferten
0,1218 g Ag Cl, woraus sich
0,0308 g Cl ergaben.

Arsenbestimmung.

0,4167 g Substanz gaben
0,2244 g $Mg_2As_2O_7$, welche 0,0543 g As lieferten.

Berechnet:		Gefunden:
Cl = 19,00 %	. . . . . .	18,78 %
As = 13,38 %	. . . . . .	13,00 %

Trichlortrinitrotriphenylarsin.

$$\begin{array}{l} C_6H_3ClNO_2 \searrow \\ C_6H_3ClNO_2 \rightarrow As. \\ C_6H_3ClNO_2 \nearrow \end{array}$$

Auch hier gelang es leicht, durch phosphorige Säure den Sauerstoff vom Arsen abzuspalten. Das Trichlortrinitrotriphenylarsinoxyd wurde in Alkohol suspendirt und nach dem Zusatz von phosphoriger Säure so lange gekocht, bis alles in Lösung gegangen war.

Dann wurde das Reaktionsgemisch in nicht zu wenig Wasser gegossen, wodurch alsbald die gesuchte Verbindung ausfällt. Der Schmelzpunkt lag bei 252 ° C. In Alkohol, Chloroform und Eisessig ist das Trichlortrinitrotriphenylarsin leicht löslich, analog dem Trinitrotriphenylarsin. Es scheint das Sauerstoffatom am Arsen einen Einfluss auf die Löslichkeit des betreffenden Arsins auszuüben.

Elementaranalyse.

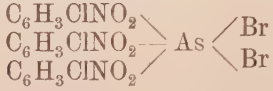
0,1955 g angewandte Substanz ergaben 0,2824 g CO_2 und 0,0320 g H_2O.

Berechnet:		Gefunden:
C = 39,67 %	. . . . . .	39,40 %
H = 1,65 %	. . . . . .	1,82 %.

Berechnet für das Trichlortrinitrotriphenylarsinoxyd:

C = 38,57 %
H = 1,60 %.

Trichlortrinitrotriphenylarsinbromid.



Um sicher nachzuweisen, dass sich das Trichlortrinitrotriphenylarsin gebildet hatte, wurde noch das Bromid von dieser Verbindung dargestellt.

Fügt man zu der Lösung dieses Körpers in alkoholfreiem Chloroform Brom, das in demselben Lösungsmittel gelöst, so entsteht nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag. Der Schmelzpunkt, der bei 209° C lag, war, wie zu erwarten, durch die Aufnahme von 2 Atomen Brom noch unter den Schmelzpunkt des Chlorides gesunken. Auch löst sich das Trichlortrinitrotriphenylarsinbromid nur noch in Eisessig.

Brombestimmung.

0,1375 g Substanz ergaben
0,0724 g Br Ag, daraus liessen sich
0,0308 g Br berechnen.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 22,71 %	22,40 %.

An dieser Stelle sei das eigenartige Verhalten des Nitrooxydes gegen Schwefelwasserstoff erwähnt. Es stand zu erwarten, dass sich das Sulfid bildete oder vielleicht auch ein Amidosulfid[1]) resultiren würde.

Da das Trinitrotriphenylarsinoxyd in Alkohol so gut wie unlöslich ist, so wurde es in Eisessig gelöst und unter Erwärmen Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach circa einer Stunde fiel ein grauer Körper aus, der sich bei der Analyse als schwefelfrei erwies.

---

1) vgl. Loesner, Ber. 27, 271.

Nach der Elementaranalyse schien das erhaltene Produkt, das nur in Chloroform sich löste, folgende Zusammensetzung zu haben:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}\right\rangle As.$$

In concentrirter Salzsäure war es nicht löslich: durch den Eintritt von einer Amidogruppe schien der saure Charakter der beiden anderen Nitrogruppen nicht geschwächt zu sein.

Der Schmelzpunkt lag bei 205 ° C.

Die Ausbeute war besonders gut.

Elementaranalyse.

0,1672 g angewandte Substanz lieferten 0,3210 g CO_2 und 0,0558 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 52,55 %	52,36 %
H = 3,41 %	3,71 %

Triamidotriphenylarsin.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}\right\rangle As$$

Die von Philipps[1]) schon dargestellte Verbindung liess sich am besten nach folgendem Verfahren erhalten.

20 g Trinitrotriphenylarsinoxyd wurden in nicht zu wenig Eisessig gelöst und dann ein Überschuss von Zinn hinzugefügt. Fängt der Eisessig nach einiger Zeit an zu sieden, so giebt man unter gutem Umschütteln nicht zu viel concentrirte Salzsäure hinzu und stellt das Gefäss zur Milderung der Reaktion kurze Zeit in kaltes Wasser. Öfters scheidet sich hierbei eine weisse Substanz ab. Man fügt dann noch Salzsäure hinzu und lässt sich die ganze Flüssigkeit bis zum Sieden wieder erwärmen, wobei dann der Niederschlag wieder verschwindet. Nach dem Verdünnen mit Wasser muss die Lösung klar bleiben,

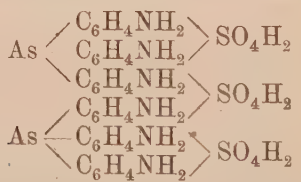
1) Ber. 19, 1034.

wenn alle Nitroverbindung reducirt ist. In das Filtrat, das man am besten gleich mit Schwefelwasserstoffwasser stark verdünnt, leitet man einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff. Nach circa 2 Stunden ist alles Zinn ausgefällt. Es ist gut, den Kolben mit dem Schwefelzinn noch kurze Zeit zu erwärmen, damit der Niederschlag sich besser absetzt. Nachdem dieser abgesaugt, muss man sich stets mit einer kleinen Probe des Filtrats überzeugen, ob es zinnfrei ist, da die letzten Spuren schwer ausgefällt werden. Dann fügt man zum Filtrat unter Umrühren solange concentrirte Natronlauge hinzu, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff vollständig verschwunden ist. Bisweilen färbt sich dann die bisher farblose Lösung grau.

Die durch Alkali ausgeschiedene Amidoverbindung setzt sich am Boden des Gefässes in grossen schmutzigweissen Flocken ab. Das Amid wird abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Die freie Amidoverbindung färbt sich schnell in der Luft grau.

Aus 20 g Trinitrotriphenylarsin wurden so 9 g Triamidotriphenylarsin gewonnen, die gleich weiter verarbeitet wurden.

Saures schwefelsaures Triamidotriphenylarsin.



Da das Triamidotriphenylarsin an der Luft nicht beständig ist, so war es von Wichtigkeit, ein schwer lösliches Salz aufzufinden. Das Platin- und das salzsaure Salz waren zwar schon bekannt[1]), doch das erstere zu kostspielig, das andere wegen seiner grossen Löslichkeit schwer rein zu erhalten. Als schwer löslich erwies sich das schwefelsaure Salz, das sich zur Reindarstellung am besten eignet.

Man löst die rohe Amidoverbindung in möglichst wenig

---

[1]) Ber. 19, 1034.

verdünnter Schwefelsäure auf, kocht mit Tierkohle und filtrirt. Nach einer Stunde hat sich das schwefelsaure Salz krystallinisch ausgeschieden. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, äusserst leicht dagegen in verdünnter Salzsäure. Durch concentrirte Salzsäure wird das salzsaure Salz ausgefällt. Das saure schwefelsaure Triamidotriphenylarsin ist an der Luft vollkommen beständig. Die Ausbeute war gut.

Schwefelbestimmung.

0,2040 g Substanz ergaben 0,1420 g $BuSO_4$, daraus ergab sich ein Gehalt von 0,0195 g S.

Stickstoffanalyse.

0,2036 g Substanz gaben 14,6 ccm N bei 19° C. und 758 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
S = 9,64 %	9,56 %
N = 8,43 %	8,22 %.

Triamidotriacetyltriphenylarsin.

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4NHCOCH_3 \\ C_6H_4NHCOCH_3 \\ C_6H_4NHCOCH_3 \end{array}\right\rangle As$$

Diese Verbindung war schon in der Litteratur angegeben[1]), jedoch von Philipps nur flüchtig untersucht. Am besten erhält man sie durch Auflösen der rohen Amidoverbindung in möglichst wenig Essigsäureanhydrid in der Siedehitze. Nach dem Filtriren lässt man über Nacht stehen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. In heissem Alkohol ist die Acetylverbindung schwer löslich, noch schwerer in heisser verdünnter Salzsäure. Löst man hierin das Triamidotriacetyltriphenylarsin und fügt Natronlauge hinzu, so wird die freie Amidoverbindung wieder ausgefällt.

Der Schmelzpunkt lag bei 233° C.

Die Ausbeute war nur mässig.

1) Ber. 19, 1034.

Elementaranalyse.

0,1600 g Substanz lieferten 0,3524 g CO_2 und 0,0777 g H_2O.

0,1784 g Substanz gaben 13,8 ccm N bei 17° C. und 763 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,38 %	60,07 %
H = 5,03 %	5,40 %
N = 8,81 %	9,02 %.

Triamidotribenzoyltriphenylarsin.

$$\begin{matrix} C_6H_4NHCOC_6H_5 \\ C_6H_4NHCOC_6H_5 \\ C_6H_4NHCOC_6H_5 \end{matrix} \Big\rangle As.$$

In ähnlicher Weise lässt sich die Benzoylverbindung unter Anwendung von Benzoylchlorid erhalten.

Nachdem das Amid sich in der Hitze in Benzoylchlorid gelöst hat, erstarrt alsbald die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, die mit Alkohol und Äther ausgekocht wird, da das Triamidotribenzoyltriphenylarsin in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Auf diese Weise wird noch vorhandenes Amid, wie gebildete Benzoesäure entfernt. Der Schmelzpunkt liegt bei 271° C. Die Ausbeute war gut.

Elementaranalyse.

0,1876 g Substanz ergaben
0,4832 g CO_2 und 0,0818 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,1770 g angewandte Substanz lieferten bei 18° C. und 758 mm Barometerstand 10,2 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,59 %	70,25 %
H = 4,53 %	4,84 %
N = 6,33 %	6,63 %.

Versuche zur Diazotirung des Triamidotriphenylarsins.

Durch Diazotiren die Amidoverbindung in ein Phenol umzusetzen, gelang trotz der mannigfaltigsten Versuche nicht. Zwar lösten sich die erhaltenen Produkte mit brauner Farbe in Alkalien und wurden durch Säuren grösstenteils wieder ausgeschieden; es gelang jedoch nicht, diese unter Zuhülfenahme der gewöhnlichen Lösungsmittel in eine einigermassen analysenreine Form zu bringen.

Zuerst wurde die heisse salzsaure Lösung des Amids so lange mit salpetrigsaurem Natron versetzt, bis eine Probe mit Jodzinkstärkelösung eine blaue Färbung gab. Es entstand ein gelbbrauner Niederschlag, der in allen Lösungsmitteln, selbst concentrirten Säuren, unlöslich und noch arsenhaltig war.

Dann wurde derselbe Versuch mit dem schwefelsauren Salz wiederholt und berechnete Mengen von Natriumnitrit angewandt. Es fiel eine weiche rote Masse nieder, die beim Abkühlen fest wurde und sich in Natronlauge mit roter Farbe leicht löste. Salzsäure fällte aus dieser Lösung einen flockigen Niederschlag, der in absolutem Alkohol leicht löslich war. Durch Zusatz von Wasser trübte sich die Flüssigkeit milchig. Etwas über 100 ° C. zersetzte sich die Verbindung. Das im rohen Zustande amorphe Pulver wurde in alkoholischer Lösung mehrmals mit Tierkohle ausgekocht: beim Verdunsten des Alkohols blieb jedoch stets eine harzige, ölige Masse zurück.

Jetzt wurde die Diazotirung in der Kälte vorgenommen, jedoch mit demselben Erfolg. Zuerst zwar blieb die Flüssigkeit klar. Eine Probe mit β Naphtol jedoch zeigte, dass eine Diazoverbindung entstanden sein musste. Nach einiger Zeit fiel auch hier wieder die rote, amorphe Masse aus. Auch die Sandmeyer'sche Reaktion führte zu keinem Resultat.

Erschwert wurde dieser Versuch dadurch, dass das salzsaure Salz in concentrirter Salzsäure unlöslich ist, anderseits in zu verdünnter Lösung das Kupferchlorür wieder ausfällt.

Da es nun möglich war, dass ein Körper mit 3 Hydroxylgruppen nicht existenzfähig ist, so versuchte ich, die 3 Amido-

gruppen durch Jod zu ersetzen. Zu diesem Zweck wurden abgewogene Mengen des Amids in der Kälte diazotirt und sogleich berechnete Mengen Jodkalium zugesetzt. Es trat trotz der Eiskühlung eine äusserst lebhafte Reaktion ein, indem aus dem Becherglas eine grosse Menge Schaum heraus stieg: eine Erscheinung, die an die sogenannten Pharaoschlangen erinnerte.

Die schaumige Masse wurde auf Thonteller gebracht. Nachdem die Feuchtigkeit eingezogen war, blieb eine rotbraune, amorphe Masse zurück, die durch schweflige Säure von anhängendem Jod befreit wurde. In allen bekannten Lösungsmitteln, ausser Nitrobenzol, war diese unlöslich. Der Körper wurde deshalb in Nitrobenzol gelöst und nach dem Filtriren durch Äther ausgefällt. Es ist durchaus nötig, den Niederschlag auf dem Filter sorgfältig mit Äther auszuwaschen, da sonst etwa noch anhängendes Nitrobenzol die Jodverbindung zu einer harzigen Masse auflöst. Man erhält so einen gelben Körper, der sich gegen 200° C. zersetzt. Analysen gaben keinen genauen Aufschluss über seine Zusammensetzung, doch zeigten sie, dass wahrscheinlich ein Gemisch einer Di- und Tri-Jodverbindung vorlag. Die Ausbeute war ganz besonders reichlich.

Jodbestimmung.

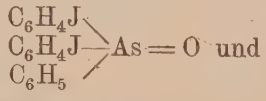
I. 0,1584 g Substanz gaben 0,1268 g Ag J, daraus liessen sich 0,0685 g J berechnen;

II. 0,1428 g Substanz lieferten 0,1144 g Ag J, daraus ergaben sich 0,0618 g J.

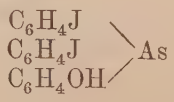
Elementaranalyse.

0,1676 g angewandte Substanz gaben
0,2500 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.

Arsen wurde qualitativ nachgewiesen. Den Analysen am nächsten kamen folgende Formeln:



und



Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
J = 44,25 %	43,22 %	43,28 %
C = 37,63 %	40,68 %	
H = 2,26 %	3,05 %	

Bromirung des Triamidotriphenylarsins.

Da durch Diazotirung das Amid weitgehende Veränderung erlitt, so mussten alle weiteren Versuche in dieser Richtung aufgegeben werden.

Vielleicht gelang es, Brom einzuführen, ohne die Amidogruppen zu zerstören.

Weber[1]) hatte schon durch Bromiren des salzsauren Tetraamidotetraphenylarsinsulfids schliesslich eine Hexabromdiamidodiphenylarsinsäure erhalten.

Fügt man zu der salzsauren Lösung des Triamidotriphenylarsins Bromwasser, so entsteht, wie schon Philipps[2]) bemerkte, ein Niederschlag, der aber wieder verschwindet. Erst bei weiterem Zusatz von Bromwasser scheidet sich eine gelblichweisse, flockige Masse ab. Man braucht unverhältnismässig viel Bromwasser dazu, bis die Reaktion beendet ist, d. h. durch weiteren Zusatz von Bromwasser kein Niederschlag mehr wahrzunehmen ist. Das so erhaltene Produkt ist ziemlich leicht in Alkohol löslich und wird durch Wasser wieder abgeschieden. Um anhängendes Brom zu entfernen, wurde die alkoholische Lösung mit Natronlauge versetzt, und dadurch auch das am Arsen befindliche Brom durch Hydroxyl substituirt.

Die Analysen des so erhaltenen Körpers ergaben Zahlen, die nicht genau auf eine einfache Formel stimmten: wahrscheinlich lag ein Gemisch verschiedener Bromderivate der Base vor.

Die Ausbeute an dieser Bromverbindung, die sich gegen 210 ° C. zersetzt, ist auch hier eine ganz besonders reichliche.

1) Inaug.-Diss. Rostock, 1893.

2) Ber. 19, 1034.

Brombestimmung.

I. 0,1734 g Substanz gaben 0,2626 g Ag Br, daraus berechnet sich der Gehalt auf 0,1117 g Br.

II. 0,1740 g Substanz lieferten 0,2626 g Ag Br, daraus ergiebt sich 0,1117 g Br.

Stickstoffbestimmung.

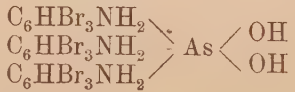
0,1500 g Substanz gaben bei 17 ° C. und 755 mm Druck 7 ccm N.

Elementaranalyse.

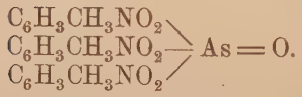
0,1730 g angewandte Substanz lieferten
0,1630 g CO_2 und 0,0360 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Br =	65,69 %	64,42 %	64,20 %
N =	3,83 %		5,37 %
C =	19,71 %		25,70 %
H =	1,00 %		2,31 %.

Den Analysen am nächsten käme deshalb diese Formel der Verbindung:



Trinitrotritolylarsinoxyd.



Die Herstellung des Tritolylarsins erfolgte analog der des Triphenylarsins: Zu 50 g in Scheiben geschnittenen Natrium, die in 300 ccm wasserfreiem Äther suspendirt waren, wird ein Gemisch von 100 g para Bromtoluol und 60 g Arsentrichlorid auf einmal hinzugegeben.

Das Reaktionsgemisch, das sich am besten in einem Rundkolben mit aufgesetztem Steigrohr befindet, muss in den ersten 2 Stunden öfter durchgeschüttelt und gut gekühlt werden;

dann überlässt man die Reaktion sich selbst bis zum nächsten Morgen.

Nachdem der Äther zum Sieden erhitzt, wird abfiltrirt. Den Rückstand muss man mit nicht zu wenig wasserfreiem, heissem Benzol mindestens dreimal ausziehen. Nach fast vollkommenem Abdestilliren des Äther-Benzolgemisches giesst man den Rest in eine Schale. Nach kurzer Zeit krystallisirt das Tritolylarsin aus.

Nach vollkommenem Verdunsten des Benzols digerirt man noch kurze Zeit mit wenig Alkohol, um etwa noch anhängendes Bromtoluol zu entfernen. Auf diese Weise wurde eine Durchschnittsausbeute von 60 g an reinem Tritolylarsin erzielt, was mehr als 90 % der theoretisch möglichen Menge bedeutet.

Beim Nitriren ist es garnicht nötig, nach der Vorschrift von Hosseus[1]) nur je 2 g mit der grössten Vorsicht zu verarbeiten.

10 g Tritolylarsin wurden unter Umrühren in das abgekühlte Gemisch von 20 ccm. rauchender Salpetersäure und 40 ccm. concentrirter Schwefelsäure in ziemlich kurzer Zeit eingetragen. Man thut gut, das Becherglas in Eiswasser zu stellen und die Reaktion unter möglichst wenig Entwicklung von Stickoxyden vor sich gehen zu lassen. Darauf giesst man unter Umrühren das Reaktionsgemisch in viel kaltes Wasser. Die Nitroverbindung scheidet sich dann in weissen Flocken ab. Man löst dieselbe in nicht zu wenig Alkohol; beim Erhitzen mit diesem schmilzt zuerst die Verbindung, löst sich aber bei stärkerem Erhitzen schnell mit dunkelgelber Farbe.

Nach dem Zusatz von Tierkohle filtrirt man in eine Krystallisirschale, die etwas heissen Alkohol enthält. Sollte sich beim Erkalten die Flüssigkeit milchig trüben, so muss man noch heissen Alkohol hinzusetzen.

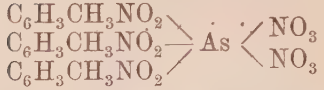
Nach kaum einer halben Stunde hat sich alles Trinitrotritolylarsinoxyd in fast farblosen Krystallen abgeschieden, die bei 212 ° C. schmelzen.

Die Ausbeute betrug 12 g.

---

1) Inaug.-Diss. Rostock, 1892.

Trinitrotritolylarsindinitrat.



Da die Bildung des Trinitrotritolylarsinoxydes so leicht erfolgte, schien es nicht unmöglich, durch stärkere Nitrirung eine Dinitroverbindung zu erhalten.

Es wurde daher das Tritolylarsin mit einem Überschuss von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ohne Kühlung nitrirt, was unter äusserst heftiger Reaktion vor sich ging. Das Gemisch wurde nun in Wasser gegossen, wobei sich der Nitrokörper in feinen Kryställchen ausschied, die sich zu grossen weissen Flocken von sehr regelmässigem Gefüge zusammengeballt hatten.

Beim Kochen mit Alkohol blieb der grösste Teil ungelöst zurück, während die Mononitroverbindung in Lösung ging. Um alles Trinitrotritolylarsinoxyd zu entfernen, wurde noch einige Male mit heissem Alkohol ausgezogen. Der Rückstand löste sich auch in heissem Eisessig ziemlich schwer. Nach kurzer Zeit erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei, der auf der Saugpumpe, zur Entfernung des Eisessigs, gründlich mit heissem Alkohol ausgewaschen wurde.

Die Analysen ergaben ein überraschendes Resultat. An Stelle der erwarteten Dinitroverbindung war das Dinitrat des Trinitrotritolylarsins entstanden. Jetzt wurde derselbe Versuch wiederholt unter Anwendung sogenannter 100 % Salpetersäure; jedoch mit demselben Erfolg.

Schliesslich wurde das Gemisch von rauchender Schwefelsäure und 100 % Salpetersäure zum Sieden erhitzt und nun das Tritolylarsin eingetragen. Unter Feuererscheinung und explosionsartigem Aufkochen ging die Reaktion vor sich. Nachdem alles eingetragen, wurde noch eine halbe Stunde gekocht. Auch diesmal wurde keine Dinitroverbindung erhalten: wieder hatte sich das Dinitrat gebildet.

Bei der Darstellung des Trinitrotritolylarsindinitrats ist es nicht nötig, die Nitrirung in solcher energischen Weise

vorzunehmen. 5 g Tritolylarsin werden in das noch warme Gemisch von 20 ccm rauchender Salpetersäure und 40 ccm rauchender Schwefelsäure, unter Umrühren, ohne Kühlung schnell eingetragen und das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen.

Nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol wird die Verbindung mindestens zweimal aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so einen fast ganz weissen, sehr schön krystallisirten Körper, der unter Bräunung bei 265° C. schmilzt. Die Ausbeute an dem reinen Trinitrotritolylarsindinitrat war nur mässig.

Wenn zwei Nitratreste am Arsen gebunden sind, so muss man sie vermittelst Kalilauge durch Sauerstoff ersetzen können. In der That erhält man das bei 212° C. schmelzende Trinitrotritolylarsinoxyd, wenn zur eisessigsauren Lösung des Trinitrotritolylarsindinitrats Kalilauge hinzugefügt und mit Wasser verdünnt wird:

$$(C_6H_3NO_2CH_3)_3As(NO_3)_2 + 2\ KOH =$$
$$(C_6H_3NO_2CH_3)_3AsO + 2\ KNO_3 + H_2O.$$

Stickstoffbestimmung.

0,1400 g Substanz gaben bei 18° C und einem Barometerstand von 770 mm 14,1 ccm N.

Elementaranalyse.

0,1500 g Substanz lieferten
0,2288 g CO_2 und 0,0445 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,53 %	11,78 %
C = 41,52 %	41,60 %
H = 2,97 %	3,30 %.

Trinitrotritolylarsin.

$$\begin{matrix} C_6H_3CH_3NO_2 \\ C_6H_3CH_3NO_2 \\ C_6H_3CH_3NO_2 \end{matrix} \Big\rangle As.$$

Ebenso wie bei der Phenylverbindung gelingt es auch hier leicht, den Sauerstoff am Arsen durch phosphorige Säure

abzuspalten und durch Chlor wieder zu ersetzen. Der Unterschied im Schmelzpunkt ist hier etwas grösser.

Man löst das Trinitrotritolylarsinoxyd in wenig Alkohol, fügt einen grossen Überschuss von phosphoriger Säure hinzu, und kocht so lange, bis der Geruch nach Aldehyd intensiv auftritt. Jetzt fügt man unter Umrühren ziemlich viel Wasser hinzu. Die Substanz setzt sich meistens als harzige Masse, teils am Glasstab, teils an den Wandungen des Gefässes ab. Bei Gegenwart von viel Alkohol jedoch scheidet sich die Verbindung langsam in Flocken ab. Nachdem das Wasser wieder abgegossen, fügt man nicht zu wenig Alkohol hinzu und erwärmt. Zuerst löst sich der Rückstand vollkommen auf, dann aber fällt plötzlich ein weisser Körper aus, der erst beim Kochen wieder in Lösung geht. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus dieser das Trinitrotritolylarsin in schönen weissen Krystallen aus, die bei 201° C. schmelzen. Die Ausbeute ist gut.

Kohlenwasserstoffanalyse.

0,1420 g angewandte Substanz gaben
0,2720 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.

Berechnet:		Gefunden:
C =	52,17 %	52,24 %
H =	3,73 %	3,91 %.

Trichlortrinitrotritolylarsinchlorid.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2CH_3ClNO_2 \\ C_6H_2CH_3ClNO_2 \\ C_6H_2CH_3ClNO_2 \end{matrix}\right\rangle As \left\langle \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.$$

Auch bei der Tolylverbindung wirkt Chlor zugleich addirend und substituirend. Man löst das Trinitrotritolylarsin in alkoholfreiem Chloroform, worin es, im Gegensatz zur Phenylverbindung, sehr leicht löslich ist, und leitet Chlor bis zur Sättigung ein. Es ist ratsam, nicht zu wenig Chloroform zu nehmen, da sonst die Flüssigkeit schon nach ganz kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Ist die Reaktion beendet, so entfernt man auf dem Wasserbade das überschüssige Chlor und Chloroform. Es bleibt ein Öl zurück, das beim Reiben

zu einer harten Krystallmasse erstarrt, die man durch Übergiessen mit wenig Chloroform wieder erweicht und durch Auftragen auf Thonplatten trocknet. In Chloroform ist das Trichlortrinitrotritolylarsinchlorid sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 170 ° C. Die Ausbeute ist sehr gut.

Die Chlorbestimmungen wurden auch hier getrennt ausgeführt.

Chlorbestimmungen.

I. 0,2100 g Substanz lieferten 0,2312 g Ag Cl, daraus ergaben sich 0,0572 g Cl;

II. 0,1810 g Substanz gaben 0,1950 g Ag Cl, woraus sich 0,0484 g Cl berechnen;

I. 0,2970 g Substanz lieferten 0,1260 g Ag Cl, daraus ergaben sich 0,0312 g Cl;

II. 0,1770 g Substanz gaben 0,0780 g Ag Cl, woraus sich ein Gehalt von 0,0193 g Cl ergab.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl_5 = 27,00 %	27,24 %	26,74 %
Cl_2 = 10,81 %	10,51 %	10,96 %.

Reducirt man das Trichlortrinitrotritolylarsinchlorid in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure, entfernt durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Zinn, fällt mit Natronlauge aus und krystallisirt das erhaltene Produkt aus Alkohol um, so erhält man das Triamidotritolylarsin vom Schmelzpunkt 198 ° C, worin sich kein Chlor mehr nachweisen lässt.

Es ist also auch auf diesem Wege nicht möglich ein Chloramidoarsin zu erhalten.

Triamidotritolylarsin.

$$\begin{matrix} C_6H_3CH_3NH_2 \\ C_6H_3CH_3NH_2 \\ C_6H_3CH_3NH_2 \end{matrix} \Big\rangle \text{As}.$$

Während Hosseus[1]) bei der Reduktion des Trinitrotrito-

1) Inaug.-Diss. Rostock, 1892.

lylarsinoxydes auf grosse Schwierigkeiten stiess und nur äusserst geringe Mengen bekam, gelang es mir, das Triamidotritolylarsin sehr bequem und in fast quantitativer Ausbeute zu erhalten.

Die Darstellungsmethode ist im Grossen und Ganzen dieselbe, wie bei der Phenylverbindung, nur dass die Reaktion schneller und glatter verläuft. Es ist zweckmässig, nicht mehr als 10 g der Nitroverbindung auf einmal zu verarbeiten. In die eisessigsaure Lösung des Trinitrotritolylarsinoxyds bringt man 20 g Zinn. Nach kurzer Zeit fängt die Flüssigkeit plötzlich an zu sieden. Sofort muss man dann den Kolben mit dem Reaktionsgemisch in Eiswasser stellen, da sonst die Flüssigkeit überkocht. Darauf fügt man unter Umschütteln einige Cubikcentimeter concentrirte Salzsäure hinzu und stellt das Gefäss wieder einen Augenblick in kaltes Wasser. Die Reaktion ist vollendet, wenn eine Probe, in Wasser gegossen, keinen Niederschlag mehr giebt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abfiltriren verdünnt man nochmals mit ziemlich viel Wasser oder Schwefelwasserstoffwasser und entfernt durch zweistündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn. Zuletzt erhitzt man noch kurze Zeit und saugt das Zinnsulfid ab; jedoch muss man stets in eine Probe nochmals Schwefelwasserstoff einleiten, da sehr leicht Spuren von Zinn gelöst bleiben. Dann giebt man unter Umrühren so lange concentrirte Natronlauge hinzu, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist.

Da das Triamidotritolylarsin sich in einem Ueberschuss von Alkali etwas löst, so thut man gut, die warm gewordene Flüssigkeit mit dem Niederschlag sich etwas abkühlen zu lassen. Die abgesaugte Amidoverbindung wird nochmals in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt und mit verdünnter Natronlauge wieder ausgefällt. Das so erhaltene Amid ist für weitere Verarbeitung genügend rein.

Aus 10 g Nitroverbindung wurden so 7 g Amidoarsin erhalten. Hosseus hatte aus 5 g Trinitrotritolylarsinoxyd kaum $^1/_2$ g Triamidotritolylarsin bekommen.

Das Amid lässt sich aus Alkohol in sehr schönen weissen Krystallen erhalten, die bei 198° C. schmelzen. Jedoch erlei-

det man bei diesem Umkrystallisiren grosse Verluste, da das Triamidotritolylarsin in Alkohol zwar schwer löslich ist, sich aber erst beim vollkommenen Verdunsten wieder abscheidet.

Das Amid ist, im Gegensatz zur Phenylverbindung, an der Luft ausserordentlich beständig.

Stickstoffanalyse.

0,1700 g Substanz lieferten bei 22° C. und 766 mm Barometerstand 15,8 ccm. N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,71 %	10,60 %.

Saures schwefelsaures Triamidotritolylarsin.

$$2\,[As(C_6H_3CH_3NH_2)_3],\ 3\,H_2SO_4$$

Fügt man zur salzsauren Lösung des Triamidotritolylarsins verdünnte Schwefelsäure, so entsteht fast augenblicklich ein dicker, krystallinischer Niederschlag, genau so, als ob man zu Bariumchloridlösung Schwefelsäure setzt. Auch hier hatte sich das saure schwefelsaure Salz des Amids gebildet, das in Wasser unlöslich ist, und sich auch in verdünnter Salzsäure selbst in der Hitze schwer löst.

Schwefelbestimmung.

0,2971 g Substanz lieferten 0,1974 g $BaSO_4$, woraus sich 0,0271 g S ergaben.

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,89 %	9,12 %.

Triamidotritolylarsinsulfid.

$$\begin{matrix} C_6H_3CH_3NH_2 \\ C_6H_3CH_3NH_2 \\ C_6H_3CH_3NH_2 \end{matrix} \Big\rangle As = S.$$

In die alkoholische Lösung des Amids leitet man zuerst Ammoniak, dann Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Schon beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs scheidet sich das Sulfid zum grössten Teil ab. Zur Vervollständigung der

Reaktion wurde dann noch am Rückflusskühler eine halbe Stunde gekocht. Über Nacht hatte sich alles gebildete Triamidotritolylarsinsulfid, mit Schwefel verunreinigt, vollkommen ausgeschieden.

Da das Sulfid in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich war, konnte ich es durch Auswaschen mit heissem Schwefelkohlenstoff und Alkohol leicht in reinem Zustand erhalten.

Als Base löste es sich auch leicht in Säuren. Die Ausbeute war gut.

Schwefelbestimmung.

0,1760 g angewandte Substanz gaben 0,0922 g $BaSO_4$, die 0,0127 g S lieferten.

Berechnet:	Gefunden:
S = 7,52 %	7,22 %.

Saures schwefelsaures Triamidotritolylarsinsulfid.

$$2\,[S:As(C_6H_3CH_3NH_2)_3],\,3\,H_2SO_4.$$

Es war als sicher anzunehmen, dass sich beim Triamidotritolylarsinsulfid ein schwer lösliches Sulfat erhalten lassen würde.

Man löst das Sulfid in nicht zuviel verdünnter Salzsäure und fügt einen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure hinzu. Es erfolgt dann, jedoch erst nach einiger Zeit, die Ausscheidung eines dicken, krystallinischen Niederschlags.

Schon Loesner[1]) hatte vom Amidophenylarsinsulfid, und auch Ziegler[2]) von der Amidotolylsulfarsinsäure ein sehr schwer lösliches schwefelsaures Salz erhalten, als sie zu den salzsauren Lösungen dieser Körper verdünnte Schwefelsäure hinzusetzten. Es scheint, dass alle die sauren schwefelsauren Salze der Amidoarsinverbindungen schwer löslich sind und daher zur Abscheidung derselben vortreffliche Dienste leisten können.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, dagegen, zum

1) Ber. 27, 271.

2) Inaug.-Diss. Rostock, 1895.

Unterschied vom schwefelsauren Amidoarsin, in heisser verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich.

Man kann die leichte Bildung des sauren schwefelsauren Triamidotritolylarsinsulfids auch zur bequemen Reinigung des rohen Amidosulfids benutzen.

Die Schwefelbestimmung bezieht sich nur auf den als Schwefelsäure in der Substanz enthaltenen Schwefel.

Die Ausbeute war sehr gut.

Schwefelbestimmung.

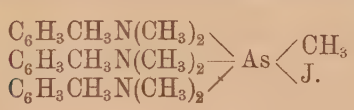
0, 1900 g angewandte Substanz ergaben 0,1187 g $BaSO_4$, woraus 0,0163 g S berechnet wurden.

Stickstoffanalyse.

0,1580 g Substanz gaben bei 18° C. und 770 mm Barometerstand 10,2 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,39 %	8,58 %
N = 7,31 %	7,55 %.

Hexamethyltriamidotritolylarsoniumjodid.



Besonders interessant schien die Einwirkung von Jodmethyl auf die Amidoverbindung zu werden, da ein Hexamethyltriamidotritolylarsoniumjodid dabei resultirte.

Michaelis und Rabinerson[1]) hatten aus Arsentrichlorid und Dimethylanilin in grosser Menge ein Hexamethyltriamidotriphenylarsin erhalten, während Bruder[2]) trotz der eingehendsten Untersuchungen aus Arsentrichlorid und Dimethyl-para-Toluidin das analoge Hexamethyltriamidotritolylarsin nicht bekommen konnte.

Da die Einwirkung des Jodmethyls auf das Amid schon

1) Ann. 270, 146.

2) Inaug.-Diss. Rostock, 1896.

auf dem Wasserbad äusserst glatt vor sich ging, so schien es ein Leichtes zu sein, durch Abspaltung des Jodmethyls zu einem Hexamethyltriamidotritolylarsin zu gelangen.

Obgleich diese Versuche mit ganz besonderer Sorgfalt ausgeführt wurden, so gelang es doch nicht, eine solche Verbindung zu erhalten. Die Reaktion wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man zu der Amidoverbindung, die sich in einem grösseren Reagensglas befindet, überschüssiges Jodmethyl giesst, mit einem Rückflusskühler verbindet und auf dem Wasserbad eine Zeit lang zum Sieden erhitzt. Nach einer halben Stunde hat sich das Amid gelöst, und die Reaktion ist beendet.

Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls verbleibt ein rotgelber, krystallinischer Rückstand, wahrscheinlich das jodwasserstoffsaure Salz obiger Verbindung.

Man löst in heissem Wasser und fällt durch Natronlauge das entstandene Hexamethyltriamidotritolylarsoniumjodid als amorphe Masse aus, die in Wasser nur sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslich ist; doch liess sich die Hexamethylverbindung, die unscharf gegen 135 ° C. schmilzt, nicht in krystallisirtem Zustand erhalten.

Die Ausbeute ist gut.

Jodbestimmung.

0,1830 g Substanz lieferten 0,0695 g Ag J, daraus ergaben sich 0,0376 g J.

Stickstoffanalyse.

0,2050 g Substanz gaben bei 23 ° C. und 765 mm Barometerstand 13 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
J = 20,53 %	20,55 %
N = 6,79 %	7,17 %.

Um das Jodmethyl abzuspalten, sollte zuerst das Jod mit feuchtem Silberoxyd durch Hydroxyl ersetzt werden; vielleicht trat das Methyl mit dem Hydroxyl beim wiederholten Eindampfen mit Wasser als Methylalkohol aus.

Das Hexamethyltriamidotritolylarsoniumjodid wurde in Alkohol gelöst und vollkommen alkalifreies, frisch ausgefälltes Silberoxyd hinzugefügt. Unter Erwärmen und öfterem Schütteln liess ich die Reaktion vor sich gehen. Nach Verlauf einer Stunde wurde abfiltrirt. Das Jod war vollständig durch die Hydroxylgruppe ersetzt, wovon man sich durch Zusatz von Silbernitrat überzeugen konnte.

Zu einem Theil der Lösung wurde verdünnte Salzsäure gesetzt, um das Chlormethylat zu erhalten, und möglichst weit eingedampft.

Es blieb ein hellgelber Syrup zurück, der sich äusserst leicht in Wasser löste. Da die Verbindung nicht in einen festen Zustand zu bringen war, so versuchte ich, das Platindoppelsalz herzustellen. Beim Zusatz von Platinchlorid entstand sofort ein dicker, brauner Niederschlag. In der Hitze löste sich derselbe auf, um dann plötzlich wieder auszufallen. Nun war das Platinsalz nur noch in alkoholischer Salzsäure löslich, aber selbst in der Siedehitze nur schwierig.

Fügt man jedoch das Platinchlorid erst in der Hitze hinzu, so fällt das Salz erst nach einiger Zeit in goldgelben Krystallen aus. Die Ausbeute war nur gering.

Das Verhältnis von Platin zu Chlor entsprach dem normalen Platindoppelsalz zu einander, jedoch ist beinahe doppelt so viel von beiden Elementen darin enthalten, als nach der Formel des letzteren anzunehmen war.

Das Arsen wurde qualitativ nachgewiesen.

Platinbestimmung.

0,2560 g Substanz gaben 0,0740 g Pt.

Chlorbestimmung.

0,2060 g Substanz lieferten 0,2300 g Ag Cl, woraus sich 0,0569 g Cl ergaben.

Stickstoffbestimmung.

0,1460 g Substanz gaben bei 20 ° C. und 770 mm Druck 5,7 ccm N.

Das normale Platindoppelsalz würde folgender Formel entsprochen haben:

$$\left[\begin{matrix}C_6H_3CH_3N(CH_3)_2\\C_6H_3CH_3N(CH_3)_2\\C_6H_3CH_3N(CH_3)_2\end{matrix}\right\rangle As\left\langle\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right]_2 PtCl_4$$

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	= 14,02 %	28,91 %
Cl	= 15,31 %	27,91 %
N	= 6,04 %	4,60 %.

Obgleich danach das Verhältnis von Pt : Cl beinahe wie 1 : 6 ist, musste doch ein ganz anderes Platinsalz vorliegen, das vielleicht den ammoniakalischen Platinverbindungen entspricht.

Der andere Teil der Lösung, die beim Abfiltriren vom überschüssigen Silberoxyd und dem entstandenen Jodsilber erhalten war, wurde zur Entfernung des Methylrestes und des Hydroxyls als Methylalkohol möglichst zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und wieder zur Trockne eingedampft; jedoch zeigte die noch weiche Masse alkalische Reaktion. Deshalb wurde dieselbe im Trockenschrank circa 2 Stunden auf 120 ° C. erwärmt.

Der so erhaltene Körper war krystallinisch erstarrt, reagirte neutral und war in Wasser nicht mehr löslich.

Aller Wahrscheinlichkeit nach war Methylalkohol abgespalten, sodass also der Rückstand das gesuchte Hexamethyltriamidotritolylarsin sein konnte. In Alkohol war dieser braun gefärbte Rückstand ziemlich schwer löslich, jedoch alle Versuche, denselben umzukrystallisiren, misslangen.

In Chloroform war die Substanz äusserst leicht löslich und schied erst beim vollkommenen Verdunsten im Trockenschrank bei 100 ° C. wieder aus.

Man bekommt so einen noch etwas braun gefärbten, mikrokrystallinischen Körper, der etwas über 100 ° C. schmilzt. Der Schmelzpunkt dagegen vom Hexamethyltriamidotriphenylarsin liegt bei 240 ° C.[1]).

Die Ausbeute war sehr gering. Eine Stickstoffbestimmung gab ein ziemlich stimmendes Resultat, jedoch die Elementaranalyse liess berechtigte Zweifel zu, ob wirklich das Hexamethyltriamidotritolylarsin entstanden war.

1) Ann. 270, 146.

Stickstoffbestimmung.

0,1430 g Substanz lieferten bei 18° C. und 768 mm Barometerstand 11,8 ccm N.

Elementaranalyse.

0,1480 g angewandte Substanz gaben
0,3520 g CO_2 und 0,0960 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,81 %	9,50 %
C = 67,92 %	64,81 %
H = 7,34 %	7,20 %.

Da vielleicht die nicht stimmenden Resultate der Analysen an dem Umstande lagen, dass, wie schon gesagt, es nicht gelungen war, das erhaltene Produkt umzukrystallisiren, so stellte ich auch hier das Platindoppelsalz dar.

Zu der warmen alkoholischen Lösung wurde Salzsäure und Platinchlorid hinzugefügt. Erst beim Verdunsten des Alkohols fiel das Platinsalz aus. Dann wurde dieses Salz nochmals aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisirt. Jedoch auch hier war der Gehalt an Platin unverhältnismässig gross.

Eine Formel liess sich daher nicht aufstellen, ausserdem war die Ausbeute minimal.

Platinbestimmung.

0,1840 g Substanz gaben 0,0600 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 14,97 %	32,61 %.

Jetzt versuchte ich, über das Sulfid der Amidoverbindung, zum Hexamethyltriamidotritolylarsin zu gelangen.

Da das Jodmethyl hier auf dem Wasserbade nicht einwirken wollte, so musste der Versuch im Einschmelzrohr ausgeführt werden. Nach circa 3 stündigem Erhitzen auf 140° C. erhielt ich eine harzige Masse, die äusserst stark nach Mercaptan roch. Das Produkt löste sich in der Hitze fast vollständig in Wasser auf. Durch Natronlauge wurde aus dieser

Lösung ein intensiv grün gefärbter Körper ausgefällt, der in verdünntem Alkohol ziemlich schwer löslich war, jedoch erst beim Verdunsten als amorphe grüne Masse sich wieder abschied, die schon unter 100° C. sich zersetzt.

Die Ausbeute war sehr gering.

Eine Analyse ergab gegen 7 % Jod und einen Gehalt von circa 9 % Stickstoff. Deshalb wurde die Substanz nochmals in Alkohol gelöst und mit Natronlauge versetzt; beim Abdampfen des Alkohols resultirte jedoch diesmal eine ölige, rotgefärbte Masse. Jedenfalls war eine weitgehende Veränderung eingetreten.

Es wurden danach die Versuche, das Hexamethyltriamidotritolylarsin zu erhalten, aufgegeben. Es sei mir gestattet, einen weiteren theoretisch interessanten Versuch hier anzuführen, der jedoch auch zu keinem positiven Resultat führte.

Von Wichtigkeit wäre es gewesen, die Amidoverbindung durch Oxydation in einen Farbstoff überzuführen. Die Vergleichung mit den Triphenylmethanfarbenstoffen und seinen Abkömmlingen lag nahe. An Stelle der dreiwertigen Methingruppe befand sich in dem Triamidotritolylarsin das auch dreiwertige Arsen, das in seinen anorganischen Derivaten zu gefärbten Verbindungen neigt. Vielleicht gelang es, 2 Hydroxylgruppen an das Arsen zu binden und dann eine Wasserabspaltung zu bewirken. Bei den Phosphinen war letzteres nicht möglich gewesen, weil die Affinität zum Sauerstoff bei Phosphor zu gross ist.

Jedoch gelang es nicht, den Triphenylmethanderivaten ähnliche Verbindungen zu erhalten.

Zwar färbten sich durch einige Oxydationsmittel die klaren Lösungen des Amidoarsins, eine Farbstoffbildung aber war nicht zu beobachten. Bei stärkerer Oxydation erlitt die Amidoverbindung weitgehende Veränderung.

Einigermassen versprechend schien die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd zu werden. Fügte man zur salzsauren Lösung des Amids Wasserstoffsuperoxyd und liess es längere Zeit einwirken, so gab die Lösung mit Alkali keinen Niederschlag mehr. Vielleicht war das Oxyd der Amidoverbindung

entstanden. Nach einiger Zeit fiel ein rot gefärbter Körper aus. Schneller erhielt ich diesen durch Erhitzen der Lösung. Eine einheitliche Substanz daraus zu isoliren gelang nicht.

Einwirkung von Benzylchlorid auf das Triamidotritolylarsin.

Bei der Einwirkung des Jodmethyls auf das Amidosulfid war die äusserst intensive grüne Färbung des erhaltenen Produktes aufgefallen, die trotz des Behandelns mit Tierkohle nicht verschwand.

Vielleicht wurde der chromogene Charakter des Triamidotritolylarsins erst durch Einführung von Radikalen in die Amidogruppen hervorgerufen. Daher schien es nicht uninteressant, Benzylchlorid auf das Amid einwirken zu lassen.

1 Molekül Triamidotritolylarsin wurde mit 3 Molekülen Benzylchlorid in einer kleinen Schale auf dem Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit löste sich das Amid auf und die Flüssigkeit färbte sich bald darauf intensiv grün. Nach Verlauf einer Stunde war eine zähe Masse daraus geworden, die der Leukobase des Bittermandelölgrüns in rohem Zustande täuschend ähnlich sah. Durch Digeriren mit Äther wurde etwa überschüssiges Benzylchlorid grösstenteils entfernt. Man erhält so ein krystallinisches Pulver, das in Alkohol sehr leicht löslich ist. Am besten löst man den grünen Körper in Chloroform und fällt ihn durch Äther wieder aus. Jedoch ist es ratsam, nur immer kleine Portionen hierbei zu verwenden. Man bringt dann die ausgefällte Masse nach gründlichem Auswaschen mit Äther in ein Schälchen und erhitzt längere Zeit auf dem Wasserbad. Nach dem Verdunsten des Äthers löst sich der Rückstand in dem noch anhaftenden Chloroform grösstenteils wieder auf. Ist jedoch alles Chloroform entfernt, so bleibt ein krystallinisches, hellgrünes Pulver zurück, das sich gegen 130° C zersetzt. — Trotz der intensiven Färbung färbte die Verbindung nicht, so dass kein Farbstoff vorlag; aber vielleicht hatte man es mit einer Leukoverbindung zu thun. Jedoch wurde durch die verschiedensten Oxydationsmittel die grüne Farbe eher missfarben, manchmal sogar auch heller. Was die Zusammen-

setzung dieses Körpers anbetrifft, so ist mit ziemlicher Gewissheit folgende Formel für denselben anzunehmen:

$$\left[\begin{pmatrix} C_6H_3CH_3NHCH_2C_6H_5 \\ C_6H_3CH_3NHCH_2C_6H_5 \\ C_6H_3CH_3NHCH_2C_6H_5 \end{pmatrix} \begin{matrix} HCl \\ HCl \\ HCl \end{matrix}\right]_3 As$$

da genau 3 Moleküle Benzylchlorid auf 1 Molekül Amidoverbindung angewendet und diese vollkommen verbraucht wurden, indem der Auszug des Reaktionsproduktes mit Äther beim Verdunsten nur ganz minimale Spuren von Benzylchlorid zurückliess. Auch eine etwaige Abspaltung von Benzylarsin liess sich nicht nachweisen. Die nicht genau stimmenden Analysen sind jedenfalls auf anhängende Verunreinigungen, die sich nicht entfernen liessen, zurückzuführen.

Die Ausbeute war gut.

Chlorbestimmung.

I. 0,1750 g Substanz gaben 0,1116 g Ag Cl, woraus sich ein Gehalt von 0,0270 g Cl berechnen liess;

II. 0,1540 g Substanz lieferten 0,1000 g Ag Cl, woraus sich 0,0247 g Cl ergaben.

Stickstoffbestimmung.

0,1340 g Substanz gaben bei 18° C und 760 mm Druck 7 ccm N.

Elementaranalyse.

0,1650 g Substanz lieferten 0,3870 g CO_2 und 0,0910 g H_2O.

Arsenbestimmung.

I. 0,3470 g Substanz gaben 0,0510 g $Mg_2\ As_2\ O_7$, woraus sich ein Gehalt von 0,0247 g As ergiebt;

II. 0,4420 g Substanz lieferten 0,0630 g $Mg_2\ As_2\ O_7$, daraus ergaben sich 0,0305 g As.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Cl =	13,70 %	15,77 %	16,00 %
N =	5,44 %	6,00 %	
C =	65,28 %	63,97 %	
H =	5,83 %	6,13 %	
As =	9,71 %	7,12 %	6,90 %

Es war anzunehmen, dass man durch alkoholische Kalilauge die dem salzsauren Salz entsprechende Base in Freiheit setzen könnte. Vielleicht bekam man auf diese Weise näheren Aufschluss über diese eigenartige Verbindung.

Fügt man zur alkoholischen Lösung des grünen Körpers alkoholische Kalilauge, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv rot. Dann fällt eine grauweisse Masse aus, und die rote Färbung verschwindet grösstenteils wieder. Durch Extrahiren mit Äther befreit man das Produkt von anorganischen Körpern.

Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt eine weiche, gelbe Masse zurück, die mit Salzsäure nicht wieder den Ausgangskörper zurückbildet.

Jedenfalls war durch die Kalilauge eine weitgehende Zersetzung eingetreten.

Condensation der Amidoverbindung mit Benzaldehyd.

Fügt man zur eisessigsauren Lösung des Amids Benzaldehyd, der auch in Eisessig gelöst ist, so entsteht sofort ein weisser, dicker Niederschlag, der sich durch Zusatz von Wasser noch vermehrt. Der ausgefällte Körper bildet nach dem Trocknen ein grauweisses Pulver, das in Alkohol und in Ligroin sehr leicht, in Chloroform nicht löslich ist. Es gelang nicht, den Körper krystallisirt zu erhalten.

Nach den Analysen scheinen nicht alle Amidogruppen mit dem Benzaldehyd in Reaktion getreten zu sein.

Stickstoffbestimmung.

0,1220 g Substanz gaben bei 24° C. und 764 mm Barometerstand 8,4 ccm N.

Der Procentgehalt an Stickstoff ist bei Eintritt des Benzaldehyds

in	1	Amidogruppe	= 8,7 %
„	2	Amidogruppen	= 7,3 %
„ alle	3	„	= 6,4 %.

Die Analyse ergab einen Gehalt von 7,76% N, entsprach also am nächsten der Formel

$$As\begin{cases} C_6H_3CH_3N = CHC_6H_5 \\ C_6H_3CH_3N = CHC_6H_5 \\ C_6H_3CH_3NH_2 \end{cases}$$

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die Amidoverbindung.

Dieser Versuch wurde mit berechneten Mengen in der Kälte ausgeführt nach der allgemeinen Methode zur Darstellung von Amidoazoverbindungen. Aber auch hier liess sich das erhaltene Produkt nicht umkrystallisiren. Der intensiv rot gefärbte Körper war in Alkohol sehr leicht, in Wasser und Petroläther dagegen nicht löslich. Auch in Alkali lösten sich kleine Mengen, die durch Säuren wieder ausgefällt wurden.

Ebenso wie bei der Phenylverbindung gelang es auch nicht vom Amidotolylarsin, zu einem Phenol zu gelangen. Es resultirten stets harzige Körper, die sich auf keine Art und Weise rein erhalten liessen.

Auch Halogene wirkten in ähnlicher Weise wie beim Triamidotriphenylarsin unter Bildung amorpher Körper, auf deren nähere Untersuchung nicht eingegangen wurde.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock zu Neujahr 1900 begonnen und im Januar 1901 beendet.

Herrn Professor Dr. A. Michaelis für den mir stets bereitwilligst erteilten Rat auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen, ist mir mehr als eine angenehme Pflicht.